

18 JAN 2005

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 29 日 (29.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/009904 A1

- (51) 国際特許分類: D21H 21/22, 17/37 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009107 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 治之
(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 17 日 (17.07.2003) (SATO, Haruyuki) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県 和歌山市 湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 古谷 聡, 外 (FURUYA, Satoshi et al.); 〒103-0007 東京都 中央区 日本橋浜町 2-1 7-8 浜町花長ビル 6 階 Tokyo (JP).
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2002-211358 2002 年 7 月 19 日 (19.07.2002) JP (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, (続葉有)
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8210 東京都 中央区 日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).

(54) Title: PAPER IMPROVER

(54) 発明の名称: 紙質向上剤

(57) Abstract: A paper improver for use in papermaking which, even when a pulp feedstock is formed into a sheet under high-speed conditions, enables the sheet to be improved in bulkiness, whiteness, opacity, and paper strength. The paper improver comprises, in a specific proportion by weight, (A) a copolymer comprising structural units derived from one or more nonionic monomers having a solubility parameter of 20.5 (MPa)^{1/2} or smaller and structural units derived from one or more anionic or cationic monomers and (B) a surfactant. It produces at least one of the following paper quality-improving effects: (i) the degree of improvement in standard bulkiness is 0.02 g/cm³ or higher, (ii) the degree of improvement in standard opacity is 1.0 point or higher, and (iii) the degree of improvement in standard whiteness is 0.5 points or higher.

(57) 要約:

高速抄紙条件においても、パルプ原料を抄紙して得られたシートの嵩、白色度、不透明度を向上させ、且つ紙力を向上させることのできる抄紙用紙質向上剤を提供する。 溶解パラメーターが 20.5 (MPa)^{1/2}以下で非イオン性のモノマーの一種以上に由来する構成単位と、アニオン性又はカチオン性モノマーの一種以上に由来する構成単位とを有する共重合体 (A) と界面活性剤 (B) とを特定の重量比で含有し、且つ (i) 標準嵩向上度が 0.02 g/cm³以上、(ii) 標準不透明度向上度が 1.0 ポイント以上、(iii) 標準白色度向上度が 0.5 ポイント以上の何れか一つ以上の紙質向上効果をもたらす抄紙用紙質向上剤である。

WO 2004/009904 A1

WO 2004/009904 A1



SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

紙質向上剤

技術分野

本発明は、パルプ原料を抄紙して得られたシートの嵩、白色度や不透明度のような光学的特性を向上させるとともに紙力も向上できる抄紙用紙質向上剤に関する。

従来技術

地球環境保護の面から、パルプの使用量削減が求められ、その結果、紙の軽量化と古紙パルプの増配合が求められている。しかしながら、単に紙中のパルプ量を削減して得られる紙は、紙が薄くなることによる不透明度低下が起こり品質の劣るものとなる。また、紙中のパルプ量を低減させる軽量化では、板紙のように厚さの三乗に比例する剛度を要求される紙では、剛度が低下し望ましくない。一方、古紙パルプの配合比率を高めると、古紙パルプ中の残インキ等による白色度の低下や、リサイクル過程でパルプ自体が細くなること等により紙厚が低下し不透明度低下が起こる。従って、紙中のパルプ量を削減すると共に古紙パルプの配合比率を高くすると、得られる紙の不透明度及び白色度が一段と低下する。また、白色度の低下をもたらす古紙パルプを脱墨や漂白により白色度を高めると得られた紙の不透明度は更に減少し好ましくない。

軽量化による厚さの低下を防止することを目的として、従来より種々の嵩向上方法が試みられてきた。例えば、プレス圧を低くする製造方法は、平滑性が低下し印刷適性が劣るという問題がある。また、架橋パルプを用いる、合成繊維と混

抄する、パルプ繊維間に無機物等の充填物を満たす、空隙をもたらす等の方法も挙げることができるが、パルプのリサイクルが不可能であったり、紙の平滑度が損なわれたりする。また、紙用嵩高剤としては、特許第2971447号が知られているが、紙力性能が不十分という問題がある。

また、紙の白色度向上、不透明度向上、嵩向上効果が達成でき、従来の紙用嵩高剤よりも紙力向上性能に優れる抄紙用添加剤（特開2002-115199号、特開2001-248100等）がある。

当業界では、抄紙速度の速い高せん断条件において、より嵩高性能が得られる紙質向上剤が望まれている。高速抄紙とは、上記従来技術に記載されるTAPPI抄紙のようにパルプを大量の水で希釈し、自重によって濾過を行う静的条件で抄紙するのではなく、実機での抄造のようにワイヤが動いている面に連続的にパルプスラリーを吹き付け、高せん断力がかかる動的条件での抄紙方法であり、実験室的には配向性抄紙機等により行うことができる。

一方、不透明度、白色度を向上させるために、炭酸カルシウム、カオリン、ホワイトカーボン等の無機填料を多量（例えば5～20重量％）に添加する方法が当業界で実施されている。しかしながら、単に無機填料を多量に添加すると紙の重量増加が著しい。たとえパルプ量を削減して無機填料を添加しても、紙の軽量化を達成できない。特に古紙パルプに無機填料を添加する場合は多量必要となり、紙の軽量化は益々困難となる。

本発明の開示

本発明は、高速抄紙条件下で抄紙工程以前のいずれかで添加することで紙の白色度向上、不透明度向上、嵩向上効果の少なくとも1つが達成でき、且つ従来の

紙用嵩高剤よりも紙力向上性能に優れる抄紙用紙質向上剤を提供することを目的とする。

本発明は、溶解パラメーターが $20.5 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 以下で非イオン性のモノマーの一種以上に由来する構成単位と、アニオン性又はカチオン性モノマーの一種以上に由来する構成単位とを有する共重合体 (A) と界面活性剤 (B) とを (A) / (B) = $99/1 \sim 1/99$ (重量比) の範囲で含有し、且つ下記 (i)、(ii)、(iii) の何れか一つ以上の紙質向上効果をもたらす抄紙用紙質向上剤である。

(i) 標準嵩向上度が 0.02 g/cm^3 以上

(ii) 標準不透明度向上度が 1.0 ポイント以上

(iii) 標準白色度向上度が 0.5 ポイント以上

本発明は、溶解パラメーターが $20.5 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 以下で非イオン性の不飽和モノマーの一種以上に由来する構成単位と、アニオン性又はカチオン性モノマーの一種以上に由来する構成単位とを有する共重合体 (A) と界面活性剤 (B) とを (A) / (B) = $99/1 \sim 1/99$ (重量比) の範囲で含有し、且つ下記 (i)、(ii)、(iii) の何れか一つ以上の紙質向上効果をもたらす抄紙用紙質向上剤である。

(i) 標準嵩向上度が 0.02 g/cm^3 以上

(ii) 標準不透明度向上度が 1.0 ポイント以上

(iii) 標準白色度向上度が 0.5 ポイント以上

本発明は、溶解パラメーターが $20.5 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 以下で非イオン性のモノマーの一種以上に由来する構成単位を重合体中に合計 5 ~ 84 重量%と、アニオン性又はカチオン性モノマーの一種以上に由来する構成単位を重合体中に合計で

1～80重量%とを有する共重合体(A)と界面活性剤(B)とを(A)/(B)
=99/1～1/99(重量比)の範囲で含有する抄紙用紙質向上剤である。

本発明における標準嵩向上度、標準白色度向上度及び標準不透明度向上度の測定方法を詳述する。

＜標準嵩向上度の測定方法＞

①ブナ由来の広葉樹晒パルプ(以後、LBKPという)を5cm×5cmに裁断後、25±3℃で一定量をピーターにて離解そしてカナダ標準濾水度(JIS P 8121)で410±20mlに叩解してパルプ濃度が0.4重量%のLBKPスラリーを得る。

このパルプスラリーを調湿後のシートの坪量が84±2g/m²になるように量り取ってから、共重合体(A)及び界面活性剤(B)を1/99～99/1(重量比)の範囲で含有する抄紙用紙質向上剤をパルプ100重量部に対して2.0重量部添加し、実験用配向性抄紙機(熊谷理機工業株式会社製)にて80メッシュワイヤーで、下記条件で抄紙し湿潤シートを得る。

〔抄紙条件〕

抄紙速度：800m/分

噴射圧：0.1MPa

噴射ノズル：小

噴射ノズル角度：85°

噴射ノズル距離：40mm

脱水速度：500r/分

脱水時間：30秒。

得られた湿潤シートを3等分し、それぞれをアドバンテック東洋（株）製生産用ろ紙No. 26（270mm×270mm）2枚とコーチプレートを重ねコーティングする。各2枚の新しいろ紙でそのシートの上下をはさみ圧力 340 ± 10 kPaで5分間プレスする。プレス後、シートのみ鏡面ドライヤーを用い $105 \pm 3^\circ\text{C}$ で2分間乾燥する。乾燥されたシートを 23°C 、湿度50%の条件で5時間以上調湿する。調湿されたシートを 150×150 mmに裁断する。

②裁断されたシート重量を測定し、下記計算式（3）により坪量（ g/m^2 ）を求める。

$$\text{坪量} (\text{g}/\text{m}^2) = \text{シート重量} / 0.0225 \quad (3)$$

次に調湿されたシートの厚さは、紙用マイクロメータを用いて、圧力 53.9 ± 4.9 kPaで、5ヶ所以上測定し、得られる平均値を厚さ（mm）とする。

③上記で得られた坪量と厚さから緊度 d （ g/cm^3 ）を下式（4）により求める。

$$d = \text{坪量} / \text{厚さ} / 1000 \quad (4)$$

また、抄紙用紙質向上剤となる化合物を添加しないで同様にシートを調製し、同様にして求めた緊度を d_0 とする。

④上記で求めた緊度 d 、 d_0 から、下式（5）より嵩高向上度を求める。

$$\text{標準嵩高向上度} (\text{g}/\text{cm}^3) = d_0 - d \quad (5)。$$

<標準白色度向上度の測定方法>

①標準嵩高向上度の測定方法の①と同じ。

②調湿されたシートはJIS P 8123ハンター白色度により白色度 B を測定する。また、抄紙用紙質向上剤を添加しないで同様にシートを調製し、同様にして得られた白色度を B_0 とする。

③上記で求めた白色度 B 、 B_0 から、下式(6)より標準白色度向上度を求める。

$$\text{標準白色度向上度 (ポイント)} = B - B_0 \quad (6)。$$

＜標準不透明度向上度の測定方法＞

①標準嵩向上度の測定方法の①と同じ。

②調湿されたシートはJIS P 8138Aにより不透明度 P を測定する。また、抄紙用紙質向上剤を添加しないで同様にシートを調製し、同様にして求めた不透明度を P_0 とする。

③上記で求めた不透明度 P 、 P_0 から、下式(7)より標準不透明度向上度を求める。

$$\text{標準不透明度向上度 (ポイント)} = P - P_0 \quad (7)。$$

更に、本発明に係る抄紙用紙質向上剤は、本明細書に定義する標準比破裂強さ向上指数が -3000 以上の効果をもたらすものが好ましい。通常、同坪量で紙の緊度が低下し嵩が向上した場合には、比破裂強さは低下する。標準比破裂強さ向上指数とは、前記標準嵩向上度の測定条件において嵩が向上した場合において、比破裂強さがどの程度維持されるかを表す指標である。その値が正の場合は比破裂強さは向上することを、負の場合は比破裂強さは低下することを表すが、本発明では、この標準比破裂強さ向上指数が -3000 以上であれば、嵩の向上と比破裂強さの維持という点で望ましい。標準比破裂強さ向上指数の測定方法は以下の通りである。

＜標準比破裂強さ向上指数の測定方法＞

①標準嵩向上度の測定方法の①と同じ。

②調湿されたシートはJIS P 8112により比破裂強さ s を測定する。また、

抄紙用紙質向上剤を添加しないで同様にシートを調製し、同様にして求めた比破裂強さを S_0 とする。また、それぞれのシートについて前記の方法で標準嵩向上度を測定する。

④標準嵩向上度が 0 g/cm^3 以下の場合は、標準比破裂強さ向上指数は定義不能とする。また、標準嵩向上度が 0 g/cm^3 を超える場合は、下記式(8)により標準比破裂強さ向上指数を求める。

$$\text{標準比破裂強さ向上指数} = (s / S_0 \times 100 - 100) / \text{標準嵩向上度} \quad (8)。$$

このように、特定の共重合体と界面活性剤とを含有する紙質向上剤を、所定の方法により標準嵩向上度、標準白色向上度、標準不透明度向上度、更には標準比破裂強さ向上指数を測定することにより、本発明の紙質向上剤は容易に特定される。

また、本発明は、抄紙工程以前の何れかにおいて上記本発明の抄紙用紙質向上剤を添加し、且つ抄紙速度 200 m/分 以上で抄造するパルプシートの製造方法に関する。更に、本発明は、上記本発明の抄紙用紙質向上剤を含有するパルプシートに関する。

発明の詳細な説明

本発明の効果の発現機構は定かではないが、以下の様に推定される。本発明に係る共重合体(A)がパルプスラリー中に添加されると、電荷を持つ共重合体(A)のアニオンやカチオン部分がパルプ繊維に吸着し、溶解パラメーター $20.5 (\text{M P a})^{1/2}$ 以下で非イオン性のモノマー由来の構造は疎水性を示すことから、その疎水性部分が表面に出てパルプ表面を疎水化する。その結果、パルプと水溶液の界面張力が増大し、抄紙時のパルプ間に隙間が多くなり、嵩高いパルプシートが

得られたり、光学的に反射率が大きくなることにより、不透明度や白色度が向上する。しかし、抄紙速度が高く高せん断力がかかる状況では、共重合体（A）のパルプに対する吸着状態が不均一になりパルプ表面の疎水化が十分に行えず嵩の向上が小さくなる。共重合体（A）に界面活性剤（B）が作用することで高せん断条件においても共重合体（A）のパルプ表面における吸着形態が効率良く維持され、結果としてパルプ表面が効率良く疎水化されているものと考えられる。また、共重合体（A）がパルプ表面に均一に分散され、微細化した状態で吸着するので紙力も向上すると考えられる。

一方で、パルプ間の隙間が増大しても、共重合体の溶解パラメーター 26.6 (MPa)^{1/2}以上のモノマーに由来する構造は親水性であり、その親水性の高い部分がパルプと水素結合相互作用をするためにパルプ間の結合力は維持され、より紙力は増強される。架橋性のモノマーを導入した場合は、共重合体の分子量が増大し分子サイズも増大するためパルプ間の結合が容易になるため更に紙力の増強効果が増大すると考えられる。

本発明に用いる共重合体（A）は、溶解パラメーターが 20.5 (MPa)^{1/2}以下で非イオン性のモノマーの一種以上に由来する構成単位とアニオン性又はカチオン性モノマーの一種以上に由来する構成単位とを有するものであり、例えばビニル重合体、ポリエステル、多糖誘導体等が挙げられる。好ましくは、溶解パラメーターが 20.5 (MPa)^{1/2}以下で非イオン性の不飽和モノマーの一種以上に由来する構成単位とアニオン性又はカチオン性モノマーの一種以上に由来する構成単位とを有するものであり、例えばビニル重合体等が挙げられる。

本明細書にいう溶解パラメーター δ とは、POLYMER HANDBOOK

(J. Brandrup and E. H. Immergut, third edition)に記載された値を用いる。構造が直接記載されていない場合は、該文献のVII/519に記載される方法で計算された値を用いる。すなわち、

$$\delta = ((H - R \times 298.15) / V)^{1/2} \quad [\text{単位: (cal/m}^3)^{1/2} \text{ 又は } \times 2.046 \text{ (MPa)}^{1/2}]$$

H: 蒸発エンタルピー [単位: (cal/mol) 又は ($\times 4.186 \text{ J/mol}$)]

R: 気体定数 [単位: (1.98719 cal/K·mol) 又は (1.98719 $\times 4.186 \text{ J/K·mol}$)]

V: mol 体積 (cm³/mol)

で計算される値である。なお、本明細書においては、Hは、

$$H = -2950 + 23.7 T_b + 0.020 T_b^2 \quad [\text{単位: (cal/mol) 又は } (\times 4.186 \text{ J/mol})]$$

T_b: 標準沸点 [単位: K]

で経験的にあらわされることを利用して、標準沸点T_bより求めた。モノマーの標準沸点T_bはAldrich (2000-2001: JAPAN) 試薬カタログ記載の値を使用し、沸点が減圧下で記載されている場合は同書の附表の圧力-温度計算表より常圧での沸点を求めた。また同書に記載ないモノマーおよび沸点の記載がないモノマーについてはGroup Contribution法を用い下式により25℃での溶解パラメーター δ を求めた。

$$\delta = \Sigma F_i / V$$

F: モル吸引定数 [単位: (cal/m³)^{1/2} cm³/mol 又は $\times 2.046$

$(\text{MPa})^{1/2} \text{cm}^3/\text{mol}]$

なお、本明細書においてFはHoyの値を用い求めた。以下に、モノマーの溶解パラメーター δ の計算例を示す。

〔計算例1〕

モノマー：アクリルアミド（分子量：71.08、 T_b ：235℃、比重：1.12）

$$H = -2950 + 23.7 \times 508.15 + 0.020 \times (508.15)^2 = 14257.9$$

$$V = 71.08 / 1.12 = 63.4$$

$$\delta = ((H - 1.98719 \times 298.15) / V)^{1/2} = 14.7 \text{ (cal/m}^3)^{1/2} = 30.1 \text{ (MPa)}^{1/2}.$$

〔計算例2〕

モノマー：ターシャリーオクチルアクリルアミド（分子量：183.3、比重：0.86

| 基 | 数 | F [単位:(cal/m ³) ^{1/2} cm ³ /mol又は ×2.046(MPa) ^{1/2} cm ³ /mol] |
|--------------------|---|---|
| -CH ₃ | 5 | 148.3 |
| -CH ₂ - | 1 | 131.5 |
| >CH- | 1 | 85.99 |
| >C< | 2 | 32.03 |
| H ₂ C= | 1 | 126.54 |
| -CO- | 1 | 262.96 |
| -NH- | 1 | 180.03 |
| Basic Value | | 135.1 |

$$\delta = (148.3 \times 5 + 131.5 + 85.99 + 32.03 \times 2 + 126.54 + 262.96 + 180.03 + 135.1) / (183.3 / 0.86) = 8.1 \text{ (cal/m}^3)^{1/2} = 16.6 \text{ (MPa)}^{1/2}.$$

本明細書にいう非イオン性のモノマーとは、pHの変化によりアニオン性又はカチオン性を帯びることがないモノマーである。また、本明細書にいうアニオン性又はカチオン性モノマーとは、常にアニオン性又はカチオン性を帯びたモノマーのみならず、pHの変化によりイオン性を帯びることがあるモノマーである。

本発明の共重合体(A)を構成する溶解パラメーターが20.5〔以下、単位(MPa)^{1/2}を略す〕以下で非イオン性のモノマーは飽和または不飽和であってよい。特に不飽和モノマーが好ましく、例えば(メタ)アクリル酸の炭素数1～40、好ましくは炭素数2～24アルキルエステル、ビニルアルコールの炭素数1～40、好ましくは炭素数2～24アルキル酸エステル、炭素数2～40、好ましくは炭素数3～24のアルキル変性(メタ)アクリルアミド、炭素数2～

40、好ましくは炭素数3～24のアルコキシ変性（メタ）アクリルアミド、マレイン酸の炭素数1～40モノ又はジアルキルエステル、フマル酸の炭素数1～40モノ又はジアルキルエステル、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、エチレン、プロピレン、ブタジエン、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート、アルコキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート、ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル、アルコキシポリアルキレングリコールアルケニルエーテル等が挙げられる。

本発明の共重合体（A）を構成するアニオン性モノマーとしては、不飽和モノマーが好ましく、例えば（メタ）アクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ムコン酸等のジカルボン酸またはこれらのハーフエステル；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などの有機スルホン酸等のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等が使用される。

本発明の共重合体（A）を構成するカチオン性モノマーとしては、不飽和モノマーが好ましく、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン；またはこれらの塩酸、硫酸、酢酸、リン酸等の無機酸、有機酸の塩類、もしくはメチルハライド（クロライド、ブロマイド等）、エチルハライド（クロライド、ブロマイド等）、ベンジルハライド（クロライド、ブロマイド等）、ジアルキル（メチル、エチル等）硫酸、ジアルキル（メチル、エチル等）炭酸、エピクロロヒドリン等の四級化剤との反応によって得られる四級アン

モニウム塩を含有するビニルモノマーが使用される。なお、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミンは共重合した後、塩酸、硫酸、酢酸、リン酸等の無機酸、有機酸の塩類で処理することによって用いる事ができる。

本発明の共重合体（A）は、更に、溶解パラメーターが26.6以上で非イオン性の不飽和モノマーの少なくとも一種に由来する構成単位を有することができる。溶解パラメーターが26.6以上で非イオン性の不飽和モノマーとしては、特にアクリルアミドが挙げられる。

また、紙力向上の観点から、共重合体（A）を構成する不飽和モノマーに架橋性モノマーを一部使用することができる。架橋性モノマーは、前述の溶解パラメーターが20.5以下で非イオン性の不飽和モノマー、アニオン性モノマー、カチオン性モノマー、溶解パラメーターが26.6以上で非イオン性の不飽和モノマーであってもよく、またこれらに属しないモノマーでもよい。架橋度はモル比に大きく依存することから、その割合は、全構成モノマーに対して0.001～5モル%が好ましく、0.01～1モル%がより好ましく、0.05～0.5モル%が特に好ましい。架橋性モノマーとして、例えば、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、エチレンビス（メタ）アクリルアミド、ヘキサメチレンビス（メタ）アクリルアミド、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、

ジアリル（メタ）アクリルアミド等の２官能型架橋性モノマー、あるいは、１，３，５－トリアクリロイルヘキサヒドロ－Ｓ－トリアジン、トリアリルイソシアヌレート、トリアクリル酸ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンアクリレート、トリアクリルホルマール、ジアクリロイルイミド等の多官能型架橋性モノマー等が使用される。

本発明に係る共重合体（Ａ）のモノマー構成比は、嵩高度・不透明度・白色度向上と紙力向上の両者の観点から、溶解パラメーターが２０．５以下で非イオン性のモノマーは５～８４重量％が好ましく、１０～７０重量％がより好ましく、１５～６０重量％が特に好ましく、２０～５０重量％が更に好ましい。アニオン性モノマー及び／またはカチオン性モノマーは合計で１～８０重量％が好ましく、３～５０重量％がより好ましく、５～３０重量％が特に好ましく、溶解パラメーターが２６．６以上で非イオン性の不飽和モノマーは１５～９４重量％が好ましく、２０～８０重量％がより好ましく、４０～７０重量％が特に好ましい。なお、この構成比は、モノマー仕込み時のものであってもよい。

共重合体（Ａ）の構成モノマーの割合が、溶解パラメーターが２０．５以下で非イオン性のモノマー５～８４重量％、アニオン性モノマーとカチオン性モノマーの合計で１～８０重量％、溶解パラメーターが２６．６以上で非イオン性の不飽和モノマー１５～９４重量％の組み合わせが好ましい。

また、本発明に係る共重合体は、抄紙工程以前でのパルプ繊維への均一吸着性や水への溶解性又は均一分散性の点から、共重合体（Ａ）の重量平均分子量が０．１万～１０００万のものが好ましく、０．５万～５００万がより好ましく、１万～２００万が特に好ましい。ここで、共重合体（Ａ）の重量平均分子量は、下記

の条件でGPCにて測定したものである。換算分子量には試薬のポリアクリルアミドまたはポリエチレングリコール（GPC用の標準試料）のいずれかを用いることができ、いずれかで前述の範囲を満たせばよい。好ましくはポリエチレングリコールを用いる。嵩の観点からポリアクリルアミド換算で1万～30万、ポリエチレングリコール換算で0.5万～15万が好ましい。紙力の観点からポリアクリルアミド換算で4万～101万、ポリエチレングリコール換算で2万～50万が好ましい。

〔測定条件〕

カラム： α -M \times 2（東ソー）

溶離液：50mM LiBr、1%酢酸／エタノール＝70／30（体積比）

流速：1 mL/min

カラム温度：40℃

検出器：RI

試料濃度：4mg/mL

注入量：100 μ L。

本発明における共重合体（A）の重合方法は、特に限定されず、例えば重合開始剤を用いての溶液重合や塊状重合などの公知の重合方法を採用できる。重合方法は、回分式でも連続式でも行なうことができ、その際必要に応じて使用される溶媒としては、公知のものを使用でき特に限定されない。そのような溶剤としては、例えば水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタンなどの芳香族あるいは脂肪族炭化水素類；酢酸エチルなどのエステル類；

アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；などが挙げられるが、単量体混合物及び得られる共重合体（A）の溶解性からは、水および炭素数1～4の低級アルコールよりなる群から選ばれる1種又は2種以上を用いることが好ましい。

重合開始剤としては、公知のものを使用でき特に限定されない。このような重合開始剤としては、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩；過酸化水素；アゾビスー2メチルプロピオンアミジン塩酸塩、アゾイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシドなどのパーオキシド；などを挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。この際、促進剤として亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、モール塩、ピロ重亜硫酸ナトリウム、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート、アスコルビン酸などの還元剤；エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、グリシンなどのアミン化合物；などの1種又は2種以上を併用することもできる。

連鎖移動剤も必要に応じて使用できる。連鎖移動剤としては、公知のものを使用でき特に限定されないが、例えばメルカプトエタノール、メルカプトグリセリン、メルカプトコハク酸、メルカプトプロピオン酸、メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシルエステル、オクタン酸2-メルカプトエチルエステル、1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジオキサオクタン、デカントリチオール、ドデシルメルカプタン、ヘキサデカンチオール、デカンチオール、四塩化炭素、四臭化炭素、 α -メチルスチレンダイマー、ターピノーレン、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、ジペンテン、2-アミノプロパン-1-オールなどを挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

重合温度は、用いられる重合方法、溶媒、重合開始剤、連鎖移動剤により適宜定められるが、通常 0 ～ 150℃ の範囲内で行なわれる。

重合後に得られた反応物から減圧乾燥等により溶媒を抽出し、粉碎等の操作によって重合体の分離操作を行っても良い。

本発明において、界面活性剤 (B) は、共重合体 (A) 及び後述の水溶性高分子 (C) 以外の界面活性剤であり、該界面活性剤 (B) は、共重合体 (A) の溶解パラメーターが 20.5 以下の構成単位と疎水性相互作用を形成するものであればどのようなものを使用してもよいが、炭素数 2 以上、好ましくは 3 ～ 40、更に好ましくは 4 ～ 24 のアルキル基を有する構造が好ましく、分子量又はポリオキシアルキレングリコールのように分布を有するものであれば数平均分子量が 50 ～ 1 万、100 ～ 5000 の範囲が好ましい。

界面活性剤 (B) としては、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性界面活性剤が挙げられ、共重合体 (A) の構成単位であるイオン性基と相互作用しない構造が好ましく、非イオン性がより好ましい。

界面活性剤 (B) は水相 (25℃) での臨界ミセル濃度または溶解度が 500 mg/g 以下のものが好ましく、1000 mg/g 以下が更に好ましい。

界面活性剤 (B) は HLB として -5 ～ 15 の範囲が好ましく、2.1 ～ 12 の範囲が更に好ましい。本発明における HLB は下式で定義される。

$$HLB = \Sigma (\text{hydrophilic group number}) + \Sigma (\text{lipophilic group number}) + 7$$

本発明における lipophilic group および hydrophilic group number は Tenside Surfactant Deterg VOL.29 No.2, pages 109-113(1992) 記載の Table 2 および 3 の

HLB_M group number を用いる。lipophilic group は Table 2 の HLB_M group number を、hydrophilic group は Table 3 の HLB_M group number を用いる。ただし、 $-OPO(O^-)_2$ 、 $(-O)_2POO^-$ 、 $(-O)_3PO$ のリン酸エステルの場合 hydrophilic group number として +1, 2, 3 を用いる。

界面活性剤 (B) としては、例えばアニオン性界面活性剤としては、アルキル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩、脂肪酸およびその塩等が挙げられる。カチオン性界面活性剤としては、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ジアルキルジメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、アルキルアミン酸塩等が挙げられる。非イオン性界面活性剤としては、多価アルコールの脂肪酸エステル、および、当該多価アルコールの脂肪酸エステルのアルキレンオキシド付加物、脂肪酸アミドおよび当該脂肪酸アミドのアルキレンオキシド付加物、アルキルアミンのアルキレンオキシド付加物、アルコール、及び、または当該アルコールのアルキレンオキシド付加物、炭素数 2～4 のオキシアルキレン基を構成単位とするポリアルキレングリコールであり、好ましくは炭素数 3～4 のオキシアルキレン基を構成単位に有するポリアルキレングリコール等が挙げられる。両性界面活性剤としては、アルキルトリメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルジメチルアミノオキサイド、アルキルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン、アルキルアミドプロピルベタイン、アルキルヒドロキシルホベタイン等が挙げられる。炭素数 2～40、好ましくは炭素数 4～24 のアルコールのアルキレンオキシド付加物で、当該アルコール 1 モル当たり平均で 0 モル超 150 モル未満の炭素数 2～4 のアルキレンオキサイド基を有するアルキレンオキサイド付加物が好ましく、より好ましくは当該アルコール 1 モル当た

り平均で0モル超50モル未満の炭素数2～4のアルキレンオキサイド基を有するアルキレンオキサイド付加物が挙げられる。また界面活性剤(B)は水溶性のものが紙力向上の観点から好ましい。本発明において界面活性剤(B)が水溶性であるとは、25℃での界面活性剤(B)1重量%水溶液が透明であることを意味する。

本発明において界面活性剤(B)が水溶性であるとは、25℃での界面活性剤(B)1重量%水溶液が透明であることを意味し、透明とは該水溶液の可視光660nmにおける光路10mmのセルで測定した透過率(%)で水を100%とした時に90%以上であることを意味する。なお、室温で水に溶解しない又は水溶性でない界面活性剤(B)は1重量%になるように水を加え、80℃で30分攪拌混合し、その後攪拌を維持しながら室温(25℃)まで放冷してから水溶液の確認を行う。

本発明の抄紙用紙質向上剤において、共重合体(A)と界面活性剤(B)の重量比は、 $(A)/(B) = 99/1 \sim 1/99$ であり、好ましくは $95/5 \sim 5/95$ 更に好ましくは $85/15 \sim 15/85$ である。共重合体(A)と界面活性剤(B)の混合物が水溶性であることが好ましい。

本発明の抄紙用紙質向上剤は、更に、重量平均分子量が1000～1000万、好ましくは1万～1000万又は25℃での1%水溶液の粘度が1～4000mPa・s、好ましくは2～2000mPa・s、更に好ましくは3～1000mPa・sの少なくとも何れかを満たす水溶性高分子(C)を含有することができる。この範囲の重量平均分子量又は粘度であると紙力向上効果に優れる。なお、水溶性高分子(C)の重量平均分子量

及び1%水溶液の粘度は以下の方法で測定されたものである。

＜重量平均分子量の測定方法＞

水溶性高分子（C）の重量平均分子量は、下記の条件でGPCにて測定した。

換算分子量にはプルランを用いた。

〔測定条件〕

カラム： α -M \times 2（東ソー）

溶離液：0.15M Na_2SO_4 ／1%酢酸

流速：1 mL/min

カラム温度：40℃

検出器：RI

試料濃度：2mg/mL

注入量：100 μ L。

＜粘度の測定方法＞

水溶性高分子（C）の1重量%水溶液を調製し、B型粘度計（東京計器製）にて25℃の条件下で測定した。回転数は60r/minとし、粘度に応じて、80mPa・s以下はNo. 1 ローター、80mPa・s超400mPa・s以下はNo. 2 ローター、400mPa・s超1600mPa・s以下はNo. 3 ローター、1600mPa・s超8000mPa・s以下はNo. 4 ローターのローターを使用した。

水溶性高分子（C）は、共重合体（A）、界面活性剤（B）に該当しないものであり、ポリビニルアルコール系ポリマー、ポリアクリルアミド系ポリマー、ポリエチレンイミン、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、エポキシ化ポリアミド樹脂、カルボキシメチルセルロース、澱粉及び変性澱粉、

植物ガム等が挙げられるが、特にポリアクリルアミド系ポリマー、ポリビニルアルコール系ポリマー、澱粉及び変性澱粉、並びに植物ガムからなる群から選ばれる一種以上の化合物が好ましい。

澱粉としては、例えばトウモロコシ澱粉、パレイショ澱粉、小麦澱粉及びタピオカ澱粉等の天然澱粉が挙げられる。また、変性澱粉は、「紙と加工の薬品事典」(テックタイムス発行、1991年)の36～37頁に記載されている、澱粉に物理的及び／又は化学的処理を施した加工澱粉のことであり、特に、例えば次亜塩素酸ソーダや過よう素酸塩等の酸化剤で処理した酸化澱粉や、例えば3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド又はジエチルアミノエチルクロライド塩酸塩等のカチオン性基を分子中に導入したカチオン化澱粉が好ましい。なお、「紙と加工の薬品事典」の283頁にあるように、上記カチオン化澱粉に更にリン酸基を導入した変性澱粉を両性澱粉と呼ぶことがあるが、本発明ではこれもカチオン化澱粉に含むものとする。特にカチオン化澱粉を用いると、添加量が増大しても嵩向上効果を損なうことなく紙力向上を達成することができ、より好ましい。更にカチオン化澱粉のカチオンの置換度は0.005～0.1が好ましく、0.01～0.08が更に好ましい。なお、カチオン化澱粉のカチオンの置換度は、カチオン化澱粉を構成するグルコース残基1個が有する全水酸基のうち、カチオン基が導入された水酸基の数の平均値のことであり、全水酸基に導入された場合は3になる。

本発明において水溶性高分子(C)を含有する場合、本発明の抄紙用紙質向上剤における共重合体(A)、界面活性剤(B)、水溶性高分子(C)の重量比は、好ましくは[共重合体(A)+界面活性剤(B)]／水溶性高分子(C)が9/9

／1～10／90、更に98／2～20／80である。

本発明の抄紙用紙質向上剤は共重合体（A）および界面活性剤（B）又は共重合体（A）、界面活性剤（B）および水溶性高分子（C）をそれぞれ混合した状態で抄紙工程に添加してもよいし、それぞれ別々に抄紙工程に添加してもよい。特に、共重合体（A）と界面活性剤（B）を混合した状態で添加するのが好ましい。

本発明の抄紙用紙質向上剤は、抄紙工程の何れかにおいて添加されるものであり、そのまま添加してもよいし、必要に応じて水等で希釈して添加してもよい。

本発明の抄紙用紙質向上剤は、サーモメカニカルパルプ（TMP）等の機械パルプ、LBKP等の化学パルプ等のヴァージンパルプ、古紙パルプ等のパルプ原料に広く適用できる。古紙パルプを配合する場合は、その配合量は原料パルプ中10重量％以上が好ましく、30重量％以上がより好ましい。

本発明の抄紙用紙質向上剤は、抄紙工程以前の何れかにおいて添加される（内添）。その添加場所としては、パルプ原料の稀薄液が金網上を進む間に濾水されて紙層を形成する抄紙工程以前で、パルパーやリファイナー等の離解機や叩解機、マシンチェストやヘッドボックスや白水タンク等のタンク、あるいはこれらの設備と接続された配管中に添加してもよいが、リファイナー、マシンチェスト、ヘッドボックスで添加する等、均一にパルプ原料にブレンドできる場所が望ましい。本発明の抄紙用紙質向上剤は、パルプ原料に添加後、そのまま抄紙されパルプシート中に大部分残存することが好ましい。

本発明の抄紙用紙質向上剤を添加し製造されるパルプシートの抄紙速度は、嵩、白色度、不透明度向上の顕著な効果発現の点で200m／分以上が好ましく、3

0 0 m/分以上がより好ましく、5 0 0 m/分以上が特に好ましい。

なお、抄紙時にはサイズ剤、填料、歩留り向上剤、濾水性向上剤、紙力向上剤等を添加してもよい。特に、本発明の抄紙用紙質向上剤がその機能を発現するためには、パルプに定着することが重要であり、そのために定着を促進する剤を添加することが好ましい。定着を促進する剤としては、硫酸アルミニウム、アクリルアミド基を有する化合物、ポリエチレンイミン等が挙げられる。定着を促進する剤の添加量はパルプ原料100重量部に対して0.01～5重量部が好ましい。特にアニオン性の構成単位を有する共重合体（A）を使用する場合は、定着を促進する剤を併用した方が、効果が期待できる。

本発明の抄紙用紙質向上剤は、パルプ原料100重量部に対して0.01～10重量部の添加が好ましいが、特に0.1～5重量部の少量添加でも嵩高効果、白色度又は不透明度等の光学的特性のうち少なくとも1つが向上する。

本発明の抄紙用紙質向上剤となる化合物は、抄紙用嵩向上剤、抄紙用白色度向上剤、抄紙用不透明度向上剤として用いることができる。

本発明の抄紙用紙質向上剤を用いて得られたパルプシートは、無添加シートに比べて、嵩高さの指標である緊度が 0.02 g/cm^3 以上、好ましくは 0.03 g/cm^3 以上低いことが好ましく、白色度は0.5ポイント以上、好ましくは0.6ポイント以上高いことが好ましく、不透明度は1.0ポイント以上、好ましくは1.2ポイント以上高いことが好ましい。更に、上記効果の二つ以上を満たすことが好ましく、特に三つを満たすことが好ましい。

本発明に係る紙質向上剤は、嵩、白色度、不透明度の何れか一つ以上を向上させながら、破裂強度を向上させることができる。なお破裂強度は他の紙力性能で

ある引っ張り強度、引き裂き強度、層間強度等と相関があり、破裂強度の評価はこれらの指標となる。本発明では、操業上、製品加工上、製品使用上要求される紙力の点から、先に述べた標準比破裂強さ向上指数は－３０００以上が好ましく、－１５００以上がより好ましく、－５００以上が更に好ましく、０以上が特に好ましい。

また、本発明の抄紙用紙質向上剤を用いて得られたパルプシートは、「紙パルプ技術便覧」（紙パルプ技術協会発行、１９９２年）の４５５～４６０頁に記載された品目分類の中の新聞巻取紙、印刷・情報用紙、包装用紙等の紙、又は板紙に好適に用いられる。

本発明によれば、少量添加でも紙の軽量化と古紙パルプの増配合で要望される嵩向上、白色度向上や不透明度向上等の少なくとも１つを達成し、且つ紙力を向上できる抄紙用紙質向上剤が提供される。また、本発明の抄紙用紙質向上剤によれば、嵩、白色度、不透明度が向上し、更に紙力も向上したパルプシートを得ることができる。

実施例

以下、特記しない限り「部」は重量部であり、「％」は重量％である。

<共重合体（Ａ）の製造例>

（Ｉ）共重合体Ｎｏ．Ａ－１製造例

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管、及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にエタノール５９２．３重量部、水１４．５重量部、ジメチルアミノエ

チルメタクリレートのメチルクロライド四級化物 (QDM) 58.0 重量部およびメトキシポリアルキレングリコールメタクリレート (酸化エチレン/酸化プロピレン = 5/10 モル、ランダム付加物) (MEPAGMA) 240 重量部を仕込み窒素置換を行った。続いて窒素雰囲気下で 67℃ まで昇温した後、2%-2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) (V-65) エタノール溶液 84.8 重量部を 90 分かけて滴下した。次に同温で 1 時間熟成した後、4%-2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) エタノール溶液 10.4 重量部を 30 分かけて滴下し、滴下後同温で 2 時間熟成させたのち、冷却し重量平均分子量 (ポリアクリルアミド換算) 140000 の共重合体 No. A-1 溶液を得た。

共重合体 No. A-2 は共重合体 No. A-1 製造例の重合方法に準じて製造した。

(II) 共重合体 No. A-3 の製造例

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管、及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にエタノール 203.9 重量部および水 167.6 重量部を仕込み窒素置換を行った。続いて窒素雰囲気下で 67℃ まで昇温した後、75%-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのメチルクロライド四級化物 (DMPAA-Q) 水溶液を 72.9 重量部、ターシャリーオクチルアクリルアミド (t-OAAm) 72.8 重量部、アクリルアミド (AAm) 144.1 重量部、エタノール 161.1 重量部および水 107.4 重量部を混合した液と 2%-2,2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 (V-50) 水溶液 73.2 重量部の 2 液を同時に滴下し、2 液とも 90 分かけて滴下を終了させた。次に同温で 3 時間熟成した後、冷却し重量平均分子量 (ポリアクリルアミド換算) 30000 の共重合体 No. A-3 溶液を得た。

(III) 共重合体 No. A-4 の製造例

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管、及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にエタノール 375 重量部、310.4 重量部、75% DMAPAA-Q 水溶液を 67.8 重量部、t-OAAm 67.7 重量部、AAm 131.2 重量部を仕込み窒素置換を行った。続いて窒素雰囲気下で 62℃ まで昇温した後、同温にて 0.7% V-50 水溶液 48 重量部を 90 分かけて滴下した。次に同温で 6 時間熟成した後、冷却し重量平均分子量（ポリアクリルアミド換算）180000 の共重合体 No. A-4 溶液を得た。

共重合体 No. A-5 ~ A-10 は共重合体 No. A-4 製造例の重合方法に準じて製造した。

表 1 に共重合体 (A) とそのモノマー組成、重量平均分子量を示した。表 2 に界面活性剤 (B) を示した。表 3 に水溶性高分子 (C) とその重量平均分子量又は 1% 水溶液の粘度を示した。また、これらを表 4 の添加量（対バルブ 100 重量部あたりの重量部）で用いた紙質向上剤の標準嵩向上度、標準白色向上度、標準不透明度向上度、および標準比破裂強さ向上指数を、表 4 に示した。

<抄紙用紙質向上剤>

表 1 の共重合体 (A)、表 2 の界面活性剤 (B)、表 3 の水溶性高分子の有効分 1 重量% の水溶液をそれぞれ調製し、それらを所定比率となるように用いた。なお、界面活性剤 (B) が水溶性でない場合および共重合体 (A) と界面活性剤 (B) 混合物の 1 重量% 水溶液が水溶性でない場合は、共重合体 (A) の 1 重量% 水溶液に界面活性剤 (B) を添加し、界面活性剤 (B) の固形分濃度が 1 重量% となるように水を加え、80℃ で 30 分攪拌混合し、その後攪拌を維持しながら

WO 2004/009904

PCT/JP2003/009107

室温まで放冷して分散液として用いた。

表1

| | 共重合体のモノマー組成 | | | | | | 重量平均分子量 | |
|------|-------------|----------|-----------|----------|-----------------------|-------------------------|-----------------|-----------------------|
| | モノマー(I) | モノマー(II) | モノマー(III) | モノマー(IV) | (I)/(II)/(III) 重量比 | モノマー(IV) 比率 (モル%) | ポリアクリル アミド換算 | ポリエチレン グリコール換 算 |
| A-1 | MEPAGMA | QDM | — | — | 80/20/0 | — | 140000 | 60000 |
| A-2 | 2EHA | MOEDS | DMAAm | — | 24/16/60 | — | 140000 | 65000 |
| A-3 | t-OAAm | DMApAA-Q | AAm | — | 27/20/53 | — | 30000 | 15000 |
| A-4 | t-OAAm | DMApAA-Q | AAm | — | 27/20/53 | — | 180000 | 90000 |
| A-5 | t-OAAm | DMApAA-Q | AAm | — | 10/23/67 | — | 250000 | 125000 |
| A-6 | t-OAAm | DMApAA-Q | AAm | — | 19/22/59 | — | 240000 | 120000 |
| A-7 | t-OAAm | DMApAA-Q | AAm | — | 34/17/47 | — | 150000 | 75000 |
| A-8 | t-OAAm | DMApAA-Q | AAm | MBAAm | 27/20/53 | 0.2 | 1090000 | 470000 |
| A-9 | t-OAAm | DMApAA-Q | AAm | TAC | 27/20/53 | 0.1 | 290000 | 140000 |
| A-10 | BMA | MOEDS | AAm | — | 20.2/29.4/50.4 | — | — | 25000 |

共重合体
No.モノマー(I): 溶解パラメーターが $20.5(\text{MPa})^{1/2}$ 以下の非イオン性の不飽和モノマー

モノマー(II): アニオン性又はカチオン性モノマー

モノマー(III): 溶解パラメーターが $26.6(\text{MPa})^{1/2}$ 以上の非イオン性の不飽和モノマー (DMAAmは除く)

モノマー(IV): 架橋性モノマー

- ・ MEPAGMA : メトキシポリアルキレングリコールメタクリレート (溶解パラメーター : 17.6、酸化エチレン/酸化プロピレン = 5 / 10 モル、ランダム付加物)
- ・ 2EHA : 2-エチルヘキシルアクリレート (溶解パラメーター : 16.0)
- ・ t-OAAm : ターシャリーオクチルアクリルアミド (溶解パラメーター : 16.6)
- ・ BMA : n-ブチルメタクリレート (溶解パラメーター : 16.8)
- ・ QDM : ジメチルアミノエチルメタクリレートのメチルクロライド四級化物
- ・ MOEDS : ジメチルアミノエチルメタクリレートのジエチル硫酸四級化物
- ・ DMAPAA-Q : ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのメチルクロライド四級化物
- ・ DMAAm : ジメチルアクリルアミド (溶解パラメーター : 21.7)
- ・ AAm : アクリルアミド (溶解パラメーター : 30.1)
- ・ MBAAm : メチレンビスアクリルアミド
- ・ TAC : イソシアヌル酸トリアリル

表 2

| No. | 化合物名 | HLB | 水溶性 | 透過率 % |
|------|---|------|-----|----------|
| B-1 | ラウリルアルコールのEO _{2.5} PO _{1.5} EO ₃ (フロック)付加物(ラウリルアルコール:ラウリルアルコール/ミリスチアルアルコール=7/3重量比) | 3.7 | ○ | 99 |
| B-2 | ラウリルアルコールのEO ₂₃ 付加物 | 10.4 | ○ | 100 |
| B-3 | ジエチレングリコールモノブチルエーテル | 6.7 | ○ | 100 |
| B-4 | ラウリルアルコールのPO ₅ 付加物 | 1.6 | × | 3 |
| B-5 | ステアリルアルコールのEO ₆ 付加物 | 1.5 | × | 1 |
| B-6 | ステアリン酸モノグリセリド | 2.0 | × | 0 |
| B-7 | ペンタエリスリールステアリン酸エステル (エステル平均置換度45当量%) | -3.3 | × | 0 |
| B-8 | 塩化ステアリルトリメチルアンモニウム | 5.2 | ○ | 100 |
| B-9 | ラウリン酸アミトプロピルヘタイン | 5.4 | ○ | 100 |
| B-10 | ラウリル硫酸ナトリウム | 13.2 | ○ | 99 |

表中、EOはエチレンオキサイド、POはプロピレンオキサイドであり、数字は平均付加モル数である。

また、水溶性の「○」は水溶性であることを、「×」は水溶性でないことを意味する。

表 3

| No. | 水溶性高分子 |
|-----|--|
| C-1 | 両性ポリアクリルアミド (ハリマ化成、ハーマイトEX113、重量平均分子量200万) |
| C-2 | カチオン化澱粉 [日本エヌエスシー、cato308、1%水溶液粘度151mPa・s(25℃)] |

表 4

| 紙質向上剤 No. | | 組 成 | | | | | | 物 性 | | | |
|------------------|----|---------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| | | 共重合体 (A) | | 界面活性剤 (B) | | 水溶性高分子 (C) | | 標準 嵩向上度 (g/cm ³) | 標 準 白色度 向上度 (ポイント) | 標 準 不透明度 向上度 (ポイント) | 標 準 比破裂強さ 向上指数 (%) |
| | | 種類 | 添加量 (重量部) | 種類 | 添加量 (重量部) | 種類 | 添加量 (重量部) | | | | |
| 本 発 明 品 | 1 | A-1 | 1.0 | B-1 | 1.0 | — | — | 0.0530 | 0.0 | 2.6 | -897 |
| | 2 | A-2 | 1.0 | B-1 | 1.0 | — | — | 0.0530 | 0.4 | 1.4 | -600 |
| | 3 | A-3 | 1.0 | B-1 | 1.0 | — | — | 0.0730 | 0.9 | 2.5 | -457 |
| | 4 | A-4 | 1.0 | B-1 | 1.0 | — | — | 0.0770 | 0.7 | 2.7 | -438 |
| | 5 | A-5 | 1.0 | B-1 | 1.0 | — | — | 0.0450 | 0.4 | 1.4 | -370 |
| | 6 | A-6 | 1.0 | B-1 | 1.0 | — | — | 0.0560 | 0.6 | 2.5 | -380 |
| | 7 | A-7 | 1.0 | B-1 | 1.0 | — | — | 0.0590 | 0.5 | 2.7 | -502 |
| | 8 | A-8 | 1.0 | B-1 | 1.0 | — | — | 0.0610 | 0.9 | 2.4 | -394 |
| | 9 | A-9 | 1.0 | B-1 | 1.0 | — | — | 0.0600 | 0.8 | 2.2 | -345 |
| | 10 | A-4 | 1.0 | B-1 | 1.0 | C-1 | 1.0 | 0.0450 | 0.9 | 3.1 | 57 |
| | 11 | A-4 | 1.0 | B-1 | 1.0 | C-2 | 1.0 | 0.0480 | 1.0 | 3.0 | 53 |
| | 12 | A-3 | 1.0 | B-2 | 1.0 | — | — | 0.0420 | 0.6 | 1.9 | -417 |
| | 13 | A-3 | 1.0 | B-3 | 1.0 | — | — | 0.0260 | 0.5 | 0.7 | -235 |
| | 14 | A-3 | 1.0 | B-4 | 1.0 | — | — | 0.0770 | 1.2 | 3.2 | -730 |
| | 15 | A-3 | 1.0 | B-5 | 1.0 | — | — | 0.0690 | 1.0 | 2.8 | -647 |
| | 16 | A-3 | 1.0 | B-6 | 1.0 | — | — | 0.0670 | 1.2 | 3.4 | -701 |
| | 17 | A-3 | 1.0 | B-7 | 1.0 | — | — | 0.0630 | 1.2 | 3.6 | -768 |
| | 18 | A-3 | 1.0 | B-8 | 1.0 | — | — | 0.0420 | 0.4 | 1.9 | -224 |
| | 19 | A-3 | 1.0 | B-9 | 1.0 | — | — | 0.0250 | 0.5 | 0.8 | -331 |
| | 20 | A-3 | 1.0 | B-10 | 1.0 | — | — | 0.0210 | 0.4 | -0.3 | -406 |
| | 21 | A-10 | 1.0 | B-1 | 1.0 | — | — | 0.0750 | 0.8 | 2.5 | -434 |
| 比 較 品 | 1 | A-4 | 2.0 | — | — | — | — | 0.0140 | 0.1 | 0.6 | 284 |
| | 2 | — | — | B-1 | 2.0 | — | — | 0.0120 | 0.5 | -0.4 | -433 |
| | 3 | — | — | — | — | C-1 | 1.0 | -0.0170 | -0.5 | -0.3 | 定義不能 |
| | 4 | — | — | — | — | C-2 | 1.0 | -0.0100 | -0.4 | 0.1 | 定義不能 |
| | 5 | — | — | B-1 | 2.0 | C-1 | 1.0 | -0.004 | -0.2 | -1.5 | 定義不能 |
| | 6 | ブランク(紙質向上剤なし) | | | | | | — | — | — | 定義不能 |

実施例 1

〔パルプ原料〕

パルプ原料としては下記に示される古紙パルプ及びヴァージンパルプを用いた。

<古紙パルプ>

古紙パルプは市中回収された原料古紙（新聞紙／チラシ＝70／30％）100部に対し、60℃の温水及び水酸化ナトリウム 1 部、珪酸ソーダ 3 部、30％過酸化水素水 3 部、脱墨剤として、D I - 7 6 7（花王製）0.3部を加え、離解後フロテーション処理、水洗、濃度調整を行い得た 0.4％の脱墨パルプスラリーを用いた。このもののカナダ標準濾水度（JIS P 8121）は200mLであった。

<ヴァージンパルプ>

化学パルプ L B K P（広葉樹晒パルプ）を、25℃で叩解機にて離解、叩解して 0.4％の L B K P スラリーとしたものを用いた。このもののカナダ標準濾水度（JISP 8121）は 410 mL であった。

〔抄紙方法－1〕

古紙パルプスラリーを抄紙後のシートのパルプ坪量が 55 g/m^2 になるように計り取ってから硫酸アルミニウムで pH を 6.5 に調整した。次いで表 5 に示す種々の抄紙用紙質向上剤をパルプに添加し、以降、標準嵩向上度の測定方法の①と同じ条件で抄紙しシートを得た。表 5 の添加量は、対パルプの重量％である。得られたシートの緊度、白色度、不透明度及び比破裂強さを以下の方法で測定した。結果を表 5 に示す。

〔抄紙方法－2〕

L B K P を抄紙後のシートのパルプ坪量が 84 g/m^2 になるように計り取る。次

いで表 6 に示す種々の抄紙用紙質向上剤をパルプに添加し、以降、標準嵩向上度の測定方法の①と同じ条件で抄紙しシートを得た。表 6 の添加量は、対パルプの重量%である。以下、抄紙方法-1 と同様の評価を行った。結果を表 6 に示す。

<評価項目・方法>

・緊度

調湿されたシートの坪量 (g/m^2) と厚み (mm) を測定し、下記計算式により緊度 (g/cm^3) を求めた。

$$\text{緊度} = (\text{坪量}) / (\text{厚み}) \times 0.001$$

緊度は小さいほど嵩が高く、また緊度の0.02の差は有意差として十分に認識されるものである。

・白色度

JIS P 8123ハンター白色度による。白色度の0.5ポイントの差は有意差として十分に認識されるものである。

・不透明度

JIS P 8138A法による。不透明度の0.5ポイントの差は有意差として十分に認識されるものである。

・破裂強度紙力

測定項目としてJIS P 8112法により破裂強度を測定し値を坪量で除し比破裂強さを求めた。

表5

| | 組成 | | | | | | 古紙パルプ | | | | | | | |
|---------|---------------|--------|----------|--------|-----------|--------|----------------------------|-----------|-------------|------------------------------------|-------|------|------|------|
| | 共重合体(A) | | 界面活性剤(B) | | 水溶性高分子(C) | | 緊度 (g/cm ³) | 白度 (%) | 不透明度 (%) | 比破裂強さ [kPa/(g/m ²)] | | | | |
| | 種類 | 添加量(%) | 種類 | 添加量(%) | 種類 | 添加量(%) | | | | | | | | |
| 本 発 明 品 | 1-1 | A-1 | 1.0 | B-1 | 1.0 | — | 0.382 | 57.5 | 92.6 | 1.17 | | | | |
| | 1-2 | A-2 | 1.0 | B-1 | 1.0 | — | 0.384 | 57.6 | 92.1 | 1.43 | | | | |
| | 1-3 | A-3 | 1.0 | B-1 | 1.0 | — | 0.367 | 58.3 | 93.1 | 1.49 | | | | |
| | 1-4 | A-4 | 1.0 | B-1 | 1.0 | — | 0.361 | 58.1 | 93.7 | 1.66 | | | | |
| | 1-5 | A-5 | 1.0 | B-1 | 1.0 | — | 0.387 | 57.7 | 92.2 | 1.86 | | | | |
| | 1-6 | A-6 | 1.0 | B-1 | 1.0 | — | 0.377 | 57.9 | 92.7 | 1.76 | | | | |
| | 1-7 | A-7 | 1.0 | B-1 | 1.0 | — | 0.370 | 58.0 | 92.8 | 1.57 | | | | |
| | 1-8 | A-8 | 1.0 | B-1 | 1.0 | — | 0.378 | 58.2 | 93.0 | 1.88 | | | | |
| | 1-9 | A-9 | 1.0 | B-1 | 1.0 | — | 0.374 | 58.1 | 93.0 | 1.77 | | | | |
| | 1-10 | A-4 | 1.0 | B-1 | 1.0 | C-1 | 0.379 | 58.3 | 93.4 | 2.36 | | | | |
| | 1-11 | A-4 | 1.0 | B-1 | 1.0 | C-2 | 0.386 | 58.3 | 92.8 | 2.40 | | | | |
| | 1-12 | A-3 | 1.0 | B-2 | 1.0 | — | 0.387 | 57.9 | 92.9 | 1.85 | | | | |
| | 1-13 | A-3 | 1.0 | B-3 | 1.0 | — | 0.399 | 57.6 | 92.1 | 2.10 | | | | |
| | 1-14 | A-3 | 1.0 | B-4 | 1.0 | — | 0.362 | 58.4 | 93.9 | 0.98 | | | | |
| | 1-15 | A-3 | 1.0 | B-5 | 1.0 | — | 0.368 | 58.2 | 93.6 | 1.24 | | | | |
| | 1-16 | A-3 | 1.0 | B-6 | 1.0 | — | 0.369 | 58.4 | 93.6 | 1.18 | | | | |
| | 1-17 | A-3 | 1.0 | B-7 | 1.0 | — | 0.372 | 58.4 | 93.9 | 1.16 | | | | |
| | 1-18 | A-3 | 1.0 | B-8 | 1.0 | — | 0.387 | 57.7 | 92.7 | 2.03 | | | | |
| | 1-19 | A-3 | 1.0 | B-9 | 1.0 | — | 0.400 | 57.8 | 92.1 | 2.05 | | | | |
| | 1-20 | A-3 | 1.0 | B-10 | 1.0 | — | 0.405 | 57.7 | 91.4 | 2.08 | | | | |
| | 1-21 | A-10 | 1.0 | B-1 | 1.0 | — | 0.363 | 58.2 | 93.6 | 1.71 | | | | |
| 比 較 品 | 1-1 | A-4 | 1.0 | — | — | — | 0.410 | 57.7 | 92.0 | 2.24 | | | | |
| | 1-2 | — | — | B-1 | 1.0 | — | 0.414 | 57.7 | 91.3 | 2.14 | | | | |
| | 1-3 | — | — | — | — | C-1 | 0.430 | 56.8 | 90.5 | 3.18 | | | | |
| | 1-4 | — | — | — | — | C-2 | 0.426 | 56.9 | 91.3 | 2.99 | | | | |
| | 1-5 | — | — | B-1 | 1.0 | C-1 | 0.424 | 57.2 | 90.8 | 3.08 | | | | |
| 1-6 | フランク(紙質向上剤なし) | | | | | | | | | | 0.418 | 57.4 | 91.6 | 2.24 |

表6

| | 組成 | | | | | | | LBKP | | | |
|------|---------|---------------|----------|--------|-----------|--------|----------------------------|------------|-------------|------------------------------------|------|
| | 共重合体(A) | | 界面活性剤(B) | | 水溶性高分子(C) | | 緊度 (g/cm ³) | 白色度 (%) | 不透明度 (%) | 比破裂強さ [kPa/(g/m ²)] | |
| | 種類 | 添加量(%) | 種類 | 添加量(%) | 種類 | 添加量(%) | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| 本発明品 | 2-1 | A-4 | 1.0 | B-1 | 0.3 | — | — | 0.535 | 81.7 | 88.0 | 2.80 |
| | 2-2 | A-4 | 1.0 | B-1 | 0.5 | — | — | 0.527 | 82.2 | 88.0 | 2.64 |
| | 2-3 | A-4 | 1.0 | B-1 | 1.0 | — | — | 0.511 | 82.4 | 89.0 | 2.22 |
| | 2-4 | A-4 | 0.3 | B-1 | 1.0 | — | — | 0.527 | 82.4 | 87.6 | 2.40 |
| | 2-5 | A-4 | 0.5 | B-1 | 1.0 | — | — | 0.521 | 82.4 | 87.8 | 2.40 |
| | 2-6 | A-4 | 0.3 | B-1 | 0.3 | — | — | 0.545 | 82.0 | 86.7 | 2.82 |
| | 2-7 | A-4 | 0.5 | B-1 | 0.5 | — | — | 0.534 | 82.0 | 87.5 | 2.71 |
| | 2-8 | A-4 | 1.0 | B-1 | 1.0 | C-1 | 1.0 | 0.543 | 82.6 | 89.4 | 3.43 |
| | 2-9 | A-10 | 1.0 | B-1 | 1.0 | — | 0.0 | 0.513 | 82.5 | 88.8 | 2.26 |
| 比較品 | 2-1 | A-4 | 3.0 | — | — | — | — | 0.578 | 82.1 | 86.9 | 3.48 |
| | 2-2 | — | — | B-1 | 3.0 | — | — | 0.570 | 82.0 | 85.1 | 3.01 |
| | 2-3 | — | — | — | — | C-1 | 1.0 | 0.605 | 81.2 | 86.0 | 4.81 |
| | 2-4 | — | — | B-1 | 1.0 | C-1 | 1.0 | 0.592 | 81.5 | 84.8 | 4.61 |
| | 2-5 | ブランク(紙質向上剤なし) | | | | | | 0.588 | 81.7 | 86.3 | 3.35 |

表 5、6 より、本発明の抄紙用紙質向上剤によれば、古紙パルプ、ヴァージンパルプ（LBKP）の何れにおいても、嵩、白色度、不透明度が向上し、更に紙力が向上したパルプシートが得られることがわかる。

表 5 の比較品 1-1 の共重合体（A）単独添加や比較品 1-2 の界面活性剤（B）単独添加では、何れも嵩、白色度、不透明度ともに大きく向上しない。また、比較品 1-3、1-4 の水溶性高分子（C）単独添加では、紙力はブランクに比較して向上するが、嵩、白色度、不透明度がブランクよりも低下する。また、比較品 1-5 の界面活性剤（B）と水溶性高分子（C）の併用では、比較品 1-3、1-4 と同様に、紙力はブランクに比較して向上するが、嵩、白色度、不透明度がブランクよりも低下する。

表 6 の比較品 2-1 の共重合体（A）単独添加や比較品 2-2 の界面活性剤（B）の単独添加では、添加量を増やしても、何れも嵩、白色度、不透明度ともに大きく向上しない。また、比較品 2-3 の水溶性高分子（C）単独添加では、紙力はブランクに比較して向上するが、嵩、白色度、不透明度がブランクよりも低下する。また、比較品 2-4 の界面活性剤（B）と水溶性高分子（C）の併用では、紙力はブランクに比較して向上するが、嵩、白色度、不透明度ともに向上しない。

請求の範囲

1. 溶解パラメーターが $20.5 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 以下で非イオン性のモノマーの一種以上に由来する構成単位と、アニオン性又はカチオン性モノマーの一種以上に由来する構成単位とを有する共重合体 (A) と界面活性剤 (B) とを $(A) / (B) = 99 / 1 \sim 1 / 99$ (重量比) の範囲で含有し、且つ下記 (i)、(ii)、(iii) の何れか一つ以上の紙質向上効果をもたらす抄紙用紙質向上剤。
 - (i) 標準嵩向上度が 0.02 g/cm^3 以上
 - (ii) 標準不透明度向上度が 1.0 ポイント以上
 - (iii) 標準白色度向上度が 0.5 ポイント以上
2. 溶解パラメーターが $20.5 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 以下で非イオン性の不飽和モノマーの一種以上に由来する構成単位と、アニオン性又はカチオン性モノマーの一種以上に由来する構成単位とを有する共重合体 (A) と界面活性剤 (B) とを $(A) / (B) = 99 / 1 \sim 1 / 99$ (重量比) の範囲で含有し、且つ下記 (i)、(ii)、(iii) の何れか一つ以上の紙質向上効果をもたらす抄紙用紙質向上剤。
 - (i) 標準嵩向上度が 0.02 g/cm^3 以上
 - (ii) 標準不透明度向上度が 1.0 ポイント以上
 - (iii) 標準白色度向上度が 0.5 ポイント以上

3. 溶解パラメーターが 20.5 (MPa)^{1/2}以下で非イオン性のモノマーの一種以上に由来する構成単位を重合体中に合計 $5 \sim 84$ 重量%と、アニオン性又はカチオン性モノマーの一種以上に由来する構成単位を重合体中に合計で $1 \sim 80$ 重量%とを有する共重合体(A)と界面活性剤(B)とを $(A)/(B) = 99/1 \sim 1/99$ (重量比)の範囲で含有する抄紙用紙質向上剤。
4. 共重合体(A)が、溶解パラメーターが 26.6 (MPa)^{1/2}以上で非イオン性の不飽和モノマーの少なくとも一種に由来する構成単位を更に有する請求項1～3の何れか1項に記載の抄紙用紙質向上剤。
5. 共重合体(A)の構成モノマーの割合が、溶解パラメーターが 20.5 (MPa)^{1/2}以下で非イオン性の不飽和モノマー $5 \sim 84$ 重量%、アニオン性モノマーとカチオン性モノマーの合計で $1 \sim 80$ 重量%、溶解パラメーターが 26.6 (MPa)^{1/2}以上で非イオン性の不飽和モノマー $15 \sim 94$ 重量%である請求項1～4の何れか1項に記載の抄紙用紙質向上剤。
6. 共重合体(A)の構成モノマーに架橋性の構成モノマーを有する請求項1～4の何れか1項に記載の抄紙用紙質向上剤。
7. 界面活性剤(B)のHLBが $-5 \sim 15$ の範囲内である請求項1～4の何れか1項に記載の抄紙用紙質向上剤。

8. 界面活性剤（B）が非イオン性である請求項1～4の何れか1項記載の抄紙用紙質向上剤。
9. 界面活性剤（B）が、アルコール及び該アルコール1モル当たり平均で0モル超150モル未満の炭素数2～4のアルキレンオキサイド基を有するアルキレンオキサイド付加物から選ばれる請求項1～4何れか記載の抄紙用紙質向上剤。
10. 界面活性剤（B）が水溶性である請求項1～4の何れか記載の抄紙用紙質向上剤。
11. さらに、重量平均分子量が1000～1000万又は25℃での1%水溶液の粘度が1～4000mPa・sの少なくとも何れかを満たす水溶性高分子（C）を含有する請求項1～4何れか記載の抄紙用紙質向上剤。
12. 標準比破裂強さ向上指数が－3000以上の効果をもたらす請求項1～4何れか1項記載の抄紙用紙質向上剤。
13. 抄紙工程以前の何れかにおいて請求項1～4何れか記載の抄紙用紙質向上剤を添加し、且つ抄紙速度200m/分以上で抄造するパルプシートの製造方法。
14. 請求項1～4何れか記載の抄紙用紙質向上剤を含有するパルプシート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09107

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D21H21/22, D21H17/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D21H11/00-27/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL, D21H21/22, D21H17/37

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | EP 1016755 A2 (Kao Corp.), 05 July, 2000 (05.07.00), Full text & JP 2001-81687 A & JP 2001-55686 A | 1-14 |
| Y | JP 2002-115199 A (Kao Corp.), 19 April, 2002 (19.04.02), Full text (Family: none) | 1-14 |
| Y | WO 98/03730 A1 (Kao Corp.), 29 January, 1998 (29.01.98), Full text & EP 930394 A1 & US 6273995 B1 | 7-10 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
08 October, 2003 (08.10.03)

Date of mailing of the international search report
28 October, 2003 (28.10.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09107

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 2001-164497 A (Kao Corp.), 19 June, 2001 (19.06.01), Full text (Family: none) | 1-14 |
| A | JP 2001-123391 A (Kao Corp.), 08 May, 2001 (08.05.01), Full text (Family: none) | 1-14 |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/09107

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. D21H21/22, D21H17/37

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. D21H11/00-27/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPIL D21H21/22 D21H17/37

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| Y | EP 1016755 A2 (Kao Corporation) 2000.07.05, 全文 & JP 2001-81687 A & JP 2001-55686 A | 1-14 |
| Y | JP 2002-115199 A (花王株式会社) 2002.04.19, 全文 (ファミリーなし) | 1-14 |
| Y | WO 98/03730 A1 (花王株式会社) 1998.01.29, 全文 & EP 930394 A1 & US 6273995 B1 | 7-10 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.10.03

国際調査報告の発送日

28.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山崎 利直



4S

2932

電話番号 03-3581-1101 内線 3472

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | JP 2001-164497 A (花王株式会社) 2001. 06. 19, 全文 (ファミリーなし) | 1 - 1 4 |
| A | JP 2001-123391 A (花王株式会社) 2001. 05. 08, 全文 (ファミリーなし) | 1 - 1 4 |